

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2006 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008426589

WPI Acc No: 1990-313590/199042

XRAM Acc No: C90-135602

**Iron- chromium- aluminium alloy strip for catalyst substrate - has
roughened surface to prevent recrystallisation at high temp.**

Patent Assignee: VACUUMSCHMELZE GMBH (VACS)

Inventor: EMMERICH K; FROLICH K; GROTE E

Number of Countries: 005 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 3911619	A	19901011	DE 3911619	A	19890408	199042 B
EP 392203	A	19901017	EP 90104797	A	19900314	199042

Priority Applications (No Type Date): DE 3911619 A 19890408

Cited Patents: DE 2422851; DE 3640025; DE 3706415

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 392203	A			

Designated States (Regional): DE FR GB IT SE

Abstract (Basic): DE 3911619 A

Ductile metallic foil or strip containing 10-30 wt.% Cr; 4-15 Al; 0.005-1 additive such as rare earth, Y, T, Zr, Hf, Nb, Ca, Ba, Mg which increase the work life of the material and balance Fe, has a microscopic roughness on at least one side of above 0.3 microm.

USE/ADVANTAGE - As support substrate for catalyst, esp. those used in car exhausts.

The roughened surface avoids recrystallisation at high work temps. which would lead to reduced ductility' and embrittlement and failure of the strip due to exhaust gas pressure and mechanical vibrations. (4pp Dwg.No.0/3)

Title Terms: IRON; CHROMIUM; ALUMINIUM; ALLOY; STRIP; CATALYST; SUBSTRATE; ROUGH; SURFACE; PREVENT; RECRYSTALLISATION; HIGH; TEMPERATURE


Derwent Class: H06; J04; M27

International Patent Class (Additional): B01J-023/86; B01J-035/00; C21D-009/52; C22C-038/18

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): H06-C03; J04-E03; M27-A; M27-A00A; M27-A00C; M27-B; M27-B00A; M27-B00C

?

19  **Europäisches Patentamt**
European Patent Office
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer: **0 392 203 A1**

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 90104797.7

51 Int. Cl.⁵: **B01J 35/00, B01J 23/86**

22 Anmeldetag: 14.03.90

30 Priorität: 08.04.89 DE 3911619

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.10.90 Patentblatt 90/42

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT SE

71 Anmelder: **VACUUMSCHMELZE GMBH**
Grüner Weg 37 Postfach 2253
D-6450 Hanau 1(DE)

72 Erfinder: **Emmerich, Kurt, Dr.**
Im Sand 2
D-8755 Alzenau(DE)
Erfinder: **Grote, Ewald**
Glauburgstrasse 12
D-6475 Glauberg(DE)
Erfinder: **Frölich, Karl, Dr.**
In der Gartel 16/18
D-6458 Rodenbach(DE)

54 **Duktiles Halbzeug auf Eisen-Chrom-Aluminium-Basis zur Verwendung als Trägermaterial für Katalysatoren.**

57 Zur Herstellung von Katalysatorträgern werden Eisen-Chrom-Aluminium-Basislegierungen mit hohem Aluminiumgehalt in Form von Folien oder Bändern verwendet. Die Materialien müssen ausreichend duktil sein, um eine Herstellung der Katalysatorträger zu ermöglichen und um Ausfälle durch die sehr hohe mechanische Belastung während des Betriebs durch den Abgas-Staudruck und mechanische Erschütterungen zu vermeiden. Durch die hohen Temperaturen während des Betriebs tritt jedoch eine Versprödung des Materials durch Kornvergrößerung infolge von Rekristallisation ein. Bei den erfindungsgemäßen Folien und Bändern wird durch eine zumindest einseitig vorhandene mikroskopische Oberflächenrauigkeit von $> 0,3 \mu\text{m}$ eine Kornvergrößerung vermieden. Die mikroskopische Rauigkeit kann durch mechanisches Aufrauen oder Laserpunkten oder bei Herstellung der Bänder in einem Rascherstarrungsverfahren durch zwischen Walze und Band eingezogene Luftblasen erreicht werden.

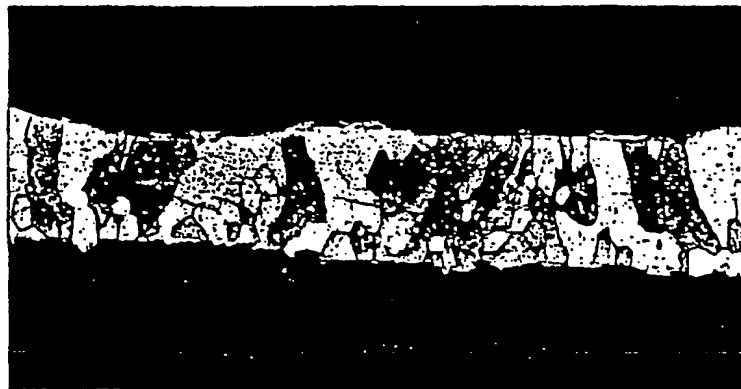


Fig. 2

EP 0 392 203 A1

Duktiles Halbzeug auf Eisen-Chrom-Aluminium-Basis und seine Verwendung als Trägermaterial für Katalysatoren

Die Erfindung betrifft ein duktiles metallisches Halbzeug nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

Aus der DE-OS 36 21 569 und der DE-OS 38 13 685 sind rostfreie Folien oder Bänder auf Eisen-Chrom-Aluminium-Basis zur Verwendung als Trägermaterial für Katalysatoren, insbesondere in der Kraftfahrzeugtechnik bekannt. Für diese Anwendung werden möglichst dünne Bänder angestrebt, um eine
 5 möglichst große Oberfläche auf kleinem Raum erreichen zu können. Die typische Dicke liegt bei etwa 50 μm . Die Bänder oder Folien müssen ausreichend duktil sein, um die bei der Herstellung von Katalysatorträgern erforderlichen engen Biegeradien zu ermöglichen. Zudem müssen sie eine hohe Oxidationsbeständigkeit aufweisen. Hierzu sind Bänder oder Folien mit einem hohen Aluminiumgehalt erforderlich, wie sie aus den bereits obengenannten Offenlegungsschriften bekannt sind.

10 In der DE-OS 36 21 569 wird als Verfahren zur Herstellung einer trotz des hohen Aluminiumgehaltes duktilen Chrom-Aluminium-Eisen-Legierung ein schnelles Abschrecken der Schmelze an einer sich bewegenden Kühlfläche beschrieben. Durch die schnelle Abschreckung wird das Kristallwachstum begrenzt und die Ausbildung mechanisch spröder Phasen wird zu höheren Aluminium- und Chromgehalten hin verschoben.

15 Die in der DE-OS 38 13 685 beschriebenen Folien wurden auf konventionelle Art durch ein übliches Schmelzverfahren, gefolgt vom Gießen als Block oder durch Stranggießen als Bramme, Warmwalzen und Kaltwalzen gefertigt.

Aufgrund der hohen Anwendungstemperaturen im Katalysator muß bei den bekannten Folien oder Bändern jedoch mit einer Kornvergrößerung durch Rekristallisation während des Betriebs gerechnet
 20 werden. Eine solche Kornvergrößerung vermindert die Duktilität des Materials. Zudem reichern sich unvermeidliche Verunreinigungen an den Korngrenzen an und führen zu einer weiteren Versprödung. Dies hat zur Folge, daß Ausfälle des Katalysators durch die sehr hohe mechanische Belastung während des Betriebes durch den Abgas-Staudruck und mechanische Erschütterungen eintreten.

Aufgabe der Erfindung ist es, die bekannten Folien oder Bänder auf Eisen-Chrom-Aluminium-Basis so
 25 zu verbessern, daß auch bei hohen Temperaturen, wie sie beispielsweise beim Betrieb des Katalysators auftreten, eine Versprödung des Materials durch Kornvergrößerung in Folge von Rekristallisation vermieden wird. Die Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Patentanspruchs 1 gelöst.

Zur Bestimmung der mikroskopischen Rauigkeit wird entsprechend der DIN Norm 4768 eine Einzelmeßstrecke von nicht mehr als 1 mm zugrunde gelegt. Durch die an zumindest einer Seite des Bandes
 30 oder der Folie vorhandene mikroskopische Rauigkeit wird erreicht, daß die Korngrenzen an den lokal dünneren Stellen des Materials hängenbleiben (Pinning). Hierdurch wird eine Kornvergrößerung durch Rekristallisation und damit eine Versprödung während des Betriebs auch bei Betriebstemperaturen oberhalb von 1000 °C vermieden. Die mikroskopische Rauigkeit des Halbzeugs muß größer als 0,3 μm , vorteilhafterweise größer als 0,5 μm sein.

35 Um eine gute Oxidationsbeständigkeit zu gewährleisten, ist ein Aluminiumgehalt von 8 % und mehr vorteilhaft. Die erfindungsgemäßen Folien oder Bänder können dadurch hergestellt werden, daß die mikroskopische Rauigkeit in einem zusätzlichen Arbeitsgang durch mechanisches Aufrauen oder durch Laserpunkten hergestellt wird. Bei Herstellung eines Bandes durch schnelles Abschrecken direkt aus der Schmelze an einer sich bewegenden Kühlfläche kann die mikroskopische Rauigkeit ohne zusätzliche
 40 Verfahrensschritte erzeugt werden. Die gewünschte mikroskopische Rauigkeit kann dann beispielsweise durch geeignete Wahl der Geschwindigkeit der sich bewegenden Kühlfläche erreicht werden, wobei die Rauigkeit einseitig durch Luftblasen verursacht wird, die zwischen Band und Kühlfläche eingezogen werden. Sie kann weiterhin durch eine geeignete Oberflächenbeschaffenheit der Kühlfläche erreicht werden.

Anhand der Figuren und der Ausführungsbeispiele wird die Erfindung im folgenden näher erläutert. Es
 45 zeigen:

Fig. 1 den Verlauf der Rauigkeit eines erfindungsgemäßen durch Schnellabschreckung hergestellten Bandes

Fig. 2 das Gefüge eines erfindungsgemäßen Halbzeugs nach einer Glühbehandlung von 1 Stunde bei 1100 °C an Luft

50 Fig. 3 das Gefüge eines Halbzeugs nach dem Stand der Technik nach einer Glühung von 1 Stunde bei 1100 °C an Luft

Es wurde eine Reihe von Legierungen auf Eisen-Chrom-Aluminium-Basis mit verschiedenen lebensdauer verlängernden Zusätzen in unterschiedlicher Konzentration hergestellt. Die jeweiligen Anteile an Chrom, Aluminium und lebensdauer verlängernden Zusätzen X in Gew.-% sind in Tabelle 1 aufgelistet (Rest jeweils

Eisen). Die Bänder wurden in der Rascherstarrungstechnik mit einem Einwalzengießverfahren hergestellt. Sie wurden verschiedenen Glühbehandlungen unterworfen, um die Oxidationseigenschaften und die Rekristallisation zu untersuchen. In Tabelle 2 sind Eisen-Chrom-Aluminium-Basis-Legierungen mit einem Ce-Zusatz aufgelistet. Zur Beurteilung der Oxidationsbeständigkeit ist die Zeit angegeben, nach der eine Gewichtszunahme von 10 % durch Sauerstoffaufnahme bei einer Glühung von 1200 °C an Luft eingetreten ist. Eine sehr gute Oxidationsbeständigkeit wird mit solchem Material erreicht, das einen Chromanteil von nicht mehr als 25 Gew.-% und einen Aluminiumanteil von nicht weniger als 8 Gew.-% aufweist. Geeignete Banddicken für die Verwendung in Katalysatoren erstrecken sich von etwa 15 bis 100 µm. Die Werte in Tabelle 2 belegen, daß mit solchen Folien eine relative Massenzunahme durch Oxidation von weniger als 10 % nach einer mindestens 100-stündigen Glühung an Luft erreicht wird.

Da eine Vergrößerung des Gefüges durch Rekristallisation zu einer Versprödung des Materials führen kann, weisen die erfindungsgemäßen Bänder und Folien eine mikroskopische Rauigkeit von mindestens 0,3 µm, vorzugsweise mindestens 0,5 µm, an zumindest einer Seite des Halbzeugs auf.

Fig. 1 zeigt den typischen Verlauf der gemessenen mikroskopischen Rauigkeit eines direkt gegossenen Bandes auf der Walzenkontaktseite. Zur Erzeugung der Rauigkeit wurden durch die Luftgrenzschicht gezielt Luftblasen eingeblasen.

Fig. 2 zeigt das Gefüge eines erfindungsgemäßen Halbzeuges mit einem Chromanteil von 22 Gew.-% und einem Aluminiumanteil von 8 Gew.-% nach einer Glühbehandlung von 1 Stunde bei 1100 °C an Luft. Durch die erfindungsgemäße mikroskopische Rauigkeit des Bandes von mindestens 0,3 µm wird eine Kornvergrößerung durch Rekristallisation vermieden.

Zum Vergleich ist in Fig. 3 das Gefüge eines konventionell gewalzten Eisen-Chrom-Aluminiumbandes mit einem Chromanteil von 23 Gew.-% und einem Aluminiumanteil von 5 Gew.-% dargestellt. Dieses Band wies eine mikroskopische Rauigkeit von weniger als 0,3 µm auf. Nach einer Glühbehandlung von 1 Stunde bei 1100 °C an Luft ist eine deutliche Kornvergrößerung durch Rekristallisation erkennbar. Diese Kornvergrößerung führt zu einer Versprödung des Bandes.

Mit den erfindungsgemäßen Folien und Bändern ist es somit möglich, Katalysatorträger mit verbesserten Eigenschaften im Betrieb herzustellen. Sie tragen zu einer Verringerung der Ausfallrate von Abgaskatalysatoren bei.

EP 0 392 203 A1

Tabelle 1

	Cr	Al	X	(Gew.-%)
5	10,0	11,1	Ce	0,03
	9,9	10,3	Ce	0,02
	9,9	11,5	Ce	0,03
	17,4	11,0	Ce	0,04
	18,2	11,5	Ce	0,04
10	22,0	8,5	Ce	0,04
	21,2	8,5	Ce	0,02
	22,2	7,8	Ce	0,03
	22,0	8,0	Ce	0,05
	11,7	12,1	Ce	0,05
15	13,8	12,1	Ce	0,04
	16,7	8,4	Ce	0,02
	17,9	12,6	Ce	0,06
	19,9	12,9	Ce	0,05
	21,6	12,8	Ce	0,03
20	21,6	11,7	Ce	0,05
	25,5	10,5	Ce	0,06
	21,9	8,9	Ce	0,07
	22,2	8,2	Ce	0,17
	18,7	7,0	Ce	0,11
25	22,7	6,8	Ce	0,06
	21,5	6,9	Ce	0,21
	26,5	10,1	Ce	0,03
	10,5	4,5	Ce	0,27
	12,0	14,2	Ce	0,07
30	15,2	13,8	Ce	0,04
	18,4	14,8	Ce	0,02
	20,3	5,8	Ce	0,06
	22,0	8,1	Y	0,04
	14,5	12,6	Y	0,12
35	16,8	13,5	Y	0,07
	20,7	8,7	Y	0,25
	21,3	6,8	Y	0,11
	22,0	8,3	La	0,06
	21,5	11,3	Ti	0,36
40	18,7	12,5	Ti	0,81
	19,5	12,0	Zr	0,35
	16,9	10,3	Nb	0,14
	18,5	7,5	Nb	0,09
	19,2	8,9	Hf	0,15
45	19,5	11,3	Ca	0,005
	22,3	12,0	Ba	0,005
	18,3	7,5	Mg	0,006

50

55

Tabelle 2

Cr	Al	Ce	Fe	Dicke	Zeit
Gewichts - %				μm	h
18.16	11.54	0.04	Rest	49.0	144.0
18.04	10.82	0.04		45.0	132.0
21.87	8.10	0.03		37.2	125.0
22.37	7.96	0.05		45.0	192.0
11.68	12.10	0.05		41.0	272.0
13.75	12.10	0.04		41.0	296.0
19.89	12.92	0.05		39.4	210.0
21.60	12.85	0.03		43.1	506.0
21.66	11.71	0.05		44.1	380.0
25.49	10.52	0.06		36.9	131.0
21.92	8.24	0.04		35.2	142.0
21.92	8.92	0.07		43.8	142.0
22.14	7.42	0.09		45.0	110.0
26.50	10.13	0.03		37.7	185.0
20.14	8.68	0.02		43.0	121.0

Ansprüche

1. Duktiles, metallisches Halbzeug in Form von Folien oder Bändern, das im wesentlichen aus Eisen, 10 bis 30 Gew.-% Chrom, 4 bis 15 Gew.-% Aluminium und 0,005 bis 1 Gew.-% lebensdauererhöhenden Zusätzen wie Seltene Erden, Y, Ti, Zr, Hf, Nb, Ca, Ba, Mg besteht, dadurch gekennzeichnet, daß das Halbzeug zumindest einseitig eine mikroskopische Oberflächenrauigkeit von $R_a > 0,3 \mu\text{m}$ aufweist.

2. Halbzeug nach Patentanspruch 1, gekennzeichnet durch eine mikroskopische Rauigkeit $R_a > 0,5 \mu\text{m}$.

3. Halbzeug nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es nicht mehr als 25 Gew.-% Chrom und nicht weniger als 8 Gew.-% Aluminium enthält.

4. Halbzeug nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es eine relative Massezunahme durch Oxidation von weniger als 10 % nach einer mindestens 100-stündigen Glühung an Luft bei einer Temperatur von 1200°C aufweist.

5. Verwendung eines Halbzeugs nach Patentanspruch 1 als Trägermaterial in Katalysatoren.

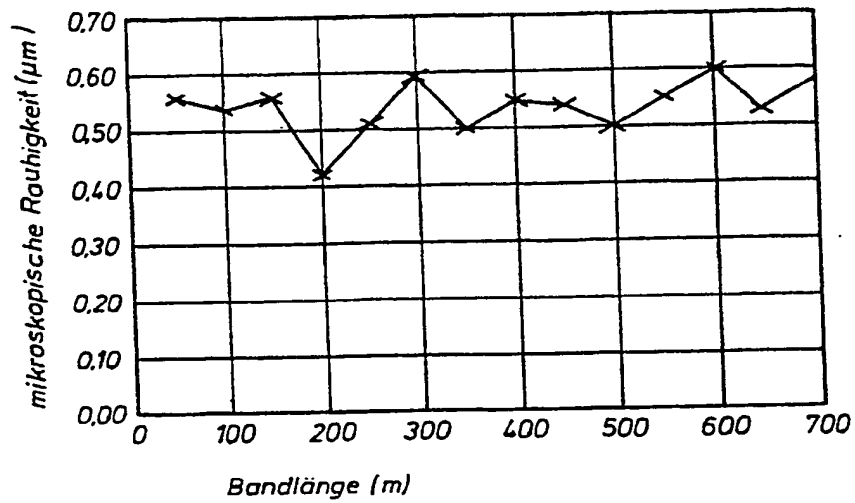


Fig. 1

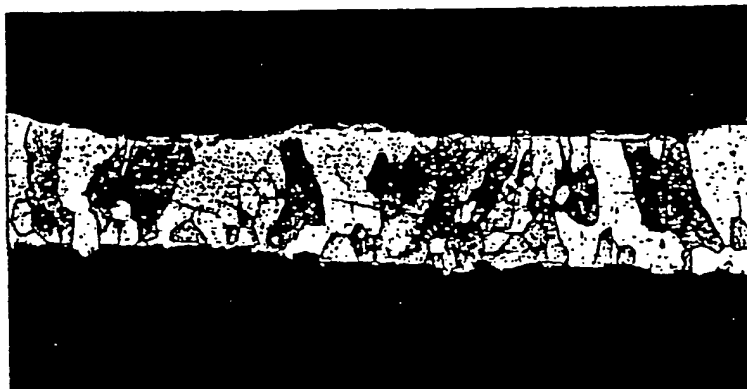


Fig. 2

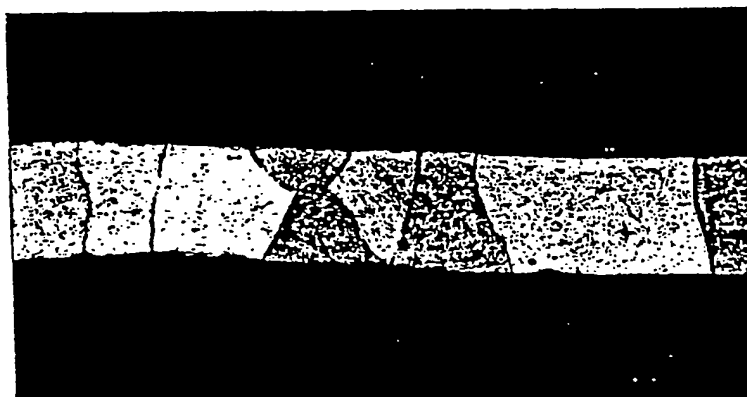


Fig. 3

BEST AVAILABLE COPY



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 10 4797

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	DE-A-3 706 415 (THYSSEN) ---		B 01 J 35/00 B 01 J 23/86
A	DE-A-3 640 025 (TOYOTA) ---		
A	DE-A-2 422 851 (UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			B 01 J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 24-07-1990	
		Prüfer THION M.A.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 150 01.82 (P0403)

THIS PAGE BLANK (USPTO)